

TREATMENT OF EXHAUST GAS IN PRODUCING SEMICONDUCTOR**Publication number:** JP63200820**Publication date:** 1988-08-19**Inventor:** KIKUCHI YOSHIKAZU**Applicant:** KIKUCHI KK**Classification:****- International:** *B01D53/86; B01D53/46; B01D53/86; B01D53/46; (IPC1-7): B01D53/36***- European:****Application number:** JP19870035411 19870217**Priority number(s):** JP19870035411 19870217

Report a data error here

Abstract of JP63200820

PURPOSE:To efficiently treat an exhaust gas, by allowing the exhaust gas in production of semiconductor to cause catalytic reaction with metallic catalyst, forming a compd. on the catalyst, recovering and removing as the metallic compd. **CONSTITUTION:**The exhaust gas contg. AsH₃, PH₃, B₂H₆, SiH₄, Ga, Ge, P, and In etc., which is generated in the production of semiconductor by the CVD process, etc., is allowed to cause catalytic reaction with the metallic catalyst such as Pt, CuO, CrO or MnO₂-Al₂O₃ at 200-300 deg.C, and then the compd. such as SiO₂ is formed on the catalyst. The formed metallic compd. is recovered as the rare metal component. Thus, the gas in the production of semiconductor is efficiently treated.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-200820

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)8月19日

B 01 D 53/36

Z-8516-4D

審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 半導体製造中の排ガス処理方法

⑯ 特 願 昭62-35411

⑰ 出 願 昭62(1987)2月17日

⑱ 発 明 者 菊 地 良 和 大阪府大阪市城東区今福西2丁目3番5号
⑲ 出 願 人 株式会社 キ ク チ 大阪府大阪市城東区今福西2丁目3番5号
⑳ 代 理 人 弁理士 鈴木 武夫

明 細 書

1. 発明の名称

半導体製造中の排ガス処理方法

2. 特許請求の範囲

1. CVD法等による半導体の製造に因り生じた排ガスを、金属触媒と接触反応させて該触媒上に化合物を形成し、金属化合物として回収・除去することを特徴とする半導体製造中の排ガス処理方法。

2. 上記接触反応が約200～350℃で行われる事を特徴とする特許請求の範囲第1項記載の半導体製造中の排ガス処理方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本願発明は、半導体製造中の排ガス処理方法に関し、詳しくはCVD等によるICの製造工程中に生ずる排ガスの処理方法に関する。

<従来の技術>

まず現在一般的な半導体の製造工程について簡単な説明を加えておく。

電気伝導性のあるシリコンチップを包むものとして適合する物質といえば、酸化シリコン、窒化シリコン、酸化アルミニウムなどである。酸化シリコン(SiO₂)はチップのシリコン自体を高温にして酸素にふれさせると、ある程度は作れるが、あまり厚くは出来ないのと、厚くしようとするときICの構造自体が高い温度によって変わってしまうという問題がおこる。窒化シリコン(Si₃N₄)は、高温で窒素にふれさせても反応はないから、別の方法で作るしかない。SiO₂でも、Si₃N₄でも、それ自身の融点はシリコン(1400℃)よりはるかに高い。このような物質を、その融点よりずっと低いところで、つまり500℃ぐらいから800℃ぐらいで生成できるのがCVD(Chemical Vapor Deposition、化学的気相成長法)であり、ICの製造工程の重要なもののひとつである。CVDの原理は、エピタキシャル成長の場合と同じものである。

CVD装置では石英パイプの中に、サセプタと呼ばれる石英板をやや傾けて置き、この上にシリコンウエハを並べる。このサセプタはウエハの温

度を均一にする台であり、下側から赤外線ランプで熱したり、高周波コイルを使って誘導加熱してやる。高周波加熱の場合は、サセプタの中にカーボンをいれておく。この石英パイプの中へ SiH_4 （シラン）、 O_2 、 N_2 のガスを混合して送り込み、ウエハの温度が300℃で以上になっていると、 SiH_4 と O_2 が反応して SiO_2 になってウエハ上に付着する。この場合、 N_2 は混合ガスを薄めている不活性ガスである。 N_2 で薄めない、と、 SiH_4 が爆発的に反応してしまうからである。

ICの工程では、温度が低くて SiO_2 が作れば色々便利である。高い温度になると、せっかく前にきちんと入れておいた不純物が、また動いてしまうからである。CVD法では、300℃ぐらいでも SiO_2 が出来有用である。ところが、300～500℃で出来た SiO_2 を調べてみると、本当の SiO_2 とは大分違うものである事が判ってきた。例えばHFでこの膜を溶かしてみると、酸液でSiを酸化させた膜より10倍も早く溶けてしまう。これはこの膜がきちんと SiO_2 になっておらず、 Si_3O_2 とか SiO とい

このNaを捕まえて動けなくしてしまうという効果があり、保護膜として多く使われている。

SiO_2 は安定な絶縁物であるが、それでもNaや水分に対しては充分とは言えない。これに対して、窒化シリコン(Si_3N_4)は更に安定で、Naなどのイオンを殆ど通させず、水分に対しても SiO_2 よりも遙かに保護効果大きい。

この Si_3N_4 をCVDで作るためには、 SiH_4 とアンモニア(NH_3)を混合して流す。成長温度は750～1150℃ぐらいである。出来た Si_3N_4 は非常に安定なので、 SiO_2 のようになかなか簡単にフォトリソグラフィが出来ない。 Si_3N_4 の上に SiO_2 を重ねて、この SiO_2 をまずフォトリソグラフィし、更に、この SiO_2 をマスクとして、 Si_3N_4 をエッチングすることも行われている。但し、最近はプラズマエッチングなどを利用するようになった。

Si_3N_4 は、このように有効な膜ではあるが、これを直接シリコンの表面につけると、膜中に含まれているイオンのためにICに影響を与える。そのため、一般にはまず SiO_2 をつけてシリコンを軟

う不安定な物質が含まれているからである。このため、あまり低温で作られたものは“軟らかい” SiO_2 として考えられ、“硬い” SiO_2 はやはり700℃以上で成長させる事が多い。

SiH_4 、 O_2 、 N_2 を使う他にも色々なガスが調べられていて、 $\text{SiH}_4 + \text{CO}_2 + \text{N}_2$ もよく使われる。また SiH_4 の代わりに SiCl_4 でも可能である。この他に有機オキシランと呼ばれる $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ などの有機化合物(液体)の蒸気を流してやっても SiO_2 膜ができる。この方法は低温で SiO_2 が作られ、またその後で熱すると硬い SiO_2 になるので、長いことメサトランジスタの保護膜として使われてた。

$\text{SiH}_4 + \text{CO}_2 + \text{N}_2$ を使うとき、僅かの B_2H_6 とか、 PH_3 、 AsH_3 などのガスを混入してやると、それぞれB、P、Asを含む SiO_2 になる。Pが入った SiO_2 をPSGと呼ぶことがある。このPSGは、純粋な SiO_2 よりも安定な SiO_2 として使われる。それは、空気中に僅かに存在するNaなどのイオンが SiO_2 膜に付くと、膜の中に入って動き回り、ICの特性を変えてしまう。ところがP原子が入っていると、

らしく保護し、次に Si_3N_4 で外からの攻撃を防ぐという2段階の構造がとられている。

Si_3N_4 はよい膜であるが、反応温度が高い。この膜を、なんとかAlの配線の後でつけられないものかという問題が提起された。ICをプラスチックで封止するとき、外部からの水分に対してAlがどうしても弱いので、この点を改良したいという要求からである。 Si_3N_4 の反応用炉にArを入れ、高周波をかけて放電を起こさせると、プラズマの状態になる。これに SiH_4 と NH_3 を入れると、反応を起こす能力が大きくなり、250℃ぐらいから400℃ぐらいでも、かなりよい Si_3N_4 膜が成長することが判った。これをプラズマCVDという。

炉の中の圧力を減らして0.3mmHg(1mmHgを1Torrと呼ぶ。)ぐらいにすると、炉の中のガスの動きが良くなり、ウエハを縦型にたくさん入れても(ちょうど不純物拡散をするときと同じ方法)ガスがウエハの全部に良く行き渡る事が判った。これを減圧CVD法と呼ぶ。

以上が一般的な半導体の製造法の概要である。

上述の SiH_4 （モノシラン）、 PH_3 （ホスフィン）、 B_2H_6 （ジボラン）、 AsH_3 （アルシン）であるが、一例としてその1分間当たりの使用量を下表1に示す。

〈表 1〉

原料ガス	使用量	CVD反応	排気量
SiH_4	150cc/分	60cc/分	90cc/分
PH_3	15cc/分	8cc/分	※9cc/分
H_2	200/分	稀薄用	
O_2	800cc/分	燃焼用	

※ P_2O_5 含む。

＜発明が解決しようとする問題点＞

上表1で解るように半導体製造装置内で使用される原料ガス（ドーピングガス）はその40%に過ぎず、残りは他の排ガスと一緒に環境中へタレ流されていた。

最近スクラバーを使用し水で溶解したり、薬液で処理したりしているが、水に対する溶解度も低く（70mg/100ml H_2O 0℃）、 PH_3 の場合は薬液で処理すると有機りんに変化したりして好ましくない。

る半導体製造中の排ガス処理方法の提供を図るものである。

＜実施例＞

以下にこの発明の好適な実施例を例示的に詳しく説明する。ただし、この実施例に特に特定の記載（「～の材質・素材は～に限る。」とか「～の容量は～に限る。」等）がないかぎり、この発明の範囲をそれらのみに限定する趣旨のものではなく、単なる説明例に過ぎない。

従来のCVD反応炉の排気側に触媒反応器（一つに限定する旨ではない。多段反応がある場合は、それに対応して反応器の数を増やしてやってもよいという意味である。）を設ける。この反応器は、反応温度を一定に保つためのヒーターを備えたものである。更に反応器は、前処理装置（集塵機）を備えており、これは反応によって生じた化合物を除去し、次の反応に備えるものである。

有機金属化合物を含んだ排ガスの処理用のとしてSi、P、Fe、Brが触媒上に化合物を作る事を利用し、高価な白金触媒の代用とすることができる。

又最近ケイソウ土、シリカゲル等に、アルカリ、酸化剤の塩を添加した吸着剤が使用されているが、高濃度ガスの風量が $1.5\text{m}^3/\text{分}$ 以上になると装置は大きくなり、同時に取り替え等のメンテナンス費用が月間50万～100万円かかる。

このような事から建設費用が坪当たり400万円にもなるクリーンルーム内に上記装置を設置するとなると莫大な費用がかかり、除去効率も劣化する。当然小型で除去効率の高い装置が要求される。

本願発明は、上記環境保全・省スペース・省コストを阻む問題の解決を目的とする。

＜問題点を解決するための手段＞

而して本願発明は、CVD法等による半導体の製造ガス中のアルミン、ホスフィン、ジボラン等の水素化合物又はガリウム、ゲルマニウム、インジウム、りん等の両性元素を含んだガス（Ⅱ～Ⅲ族）又は従来処理が困難とされていた有機金属化合物を含んだ排ガスを、白金触媒又は重金属触媒と低温（200～300℃）で接触反応させて該触媒上にを形成し、有害物質を回収・除去することを特徴とす

いずれも触媒に対しては妨害物質になるが、前後で酸化アルミナ、コーライト等のフィルターを設置し、処理温度と同一の温度に上げてやれば触媒の寿命が延びるのでコスト的にも充分見合うものである。

上記点から高価な白金触媒だけでなく、選択的に排ガス中の金属元素、非金属元素と化合しやすい触媒の調整を行う。

例えば SiH_4 （モノシラン）、 PH_3 （ホスフィン）、 AsH_3 （アルシン）などは、下表2のような金属化合物として回収可能である。

〈表 2〉

SiH_4	$\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ 、 CuO 、 Co_2O_3 、 NiO 酸化ケイ素となる。
PH_3	MnO_2 、 $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ 、 Cu 、 Ni 、 Cr 、 $\text{MnO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 ※特にCuは、りん銅になりやすい。
AsH_3	総ての金属触媒、熱した金属に触れると硫化物を作ることが知られている。

以下にその具体的な一例（実装置として構成したもののデータであり、実験室においてのもの

特開昭63-200820(4)

はない。)を示すと、

処理ガス量 … $3\text{Nm}^3/\text{分}$
 ヒーター … 10kW 、 350°C 昇温可能
 触媒反応器 … $0.02\text{m}^3(182)$
 SUS-304、SV=10000/HR.
 前処理触媒反応器 … $0.02\text{m}^3(182)$
 SUS-304.
 前処理装置 … ベンチュリースクラバー
 (集塵機) … 水洗浄.

①測定法 … 硝酸銀液吸収後モリブデンブルー溶液抽出吸光度法.

PH₃(ホスフィン) 使用触媒 $\text{CuO CrO MnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

SV=10000/HR S.61年10月31日

	触媒層温度	入 口	出 口
1回目	220℃	8.0 ppm	0.2 ppm
2回目	220℃	8.9 ppm	0.2 ppm
3回目	140℃	8.9 ppm	0.8 ppm

上記比較例のように当初のデータにおいては、

SV=10000/HR で処理量 $3\text{Nm}^3/\text{分}$

$$3\text{Nm}^3/\text{分} \times 60\text{分} / 10000 = 0.018\text{m}^3 \rightarrow 182$$

を途中で触媒を

SV=15000/HR としても

$$3\text{Nm}^3/\text{分} \times 60\text{分} / 15000 = 0.012\text{m}^3 \rightarrow 122$$

となり、除去率は変わらない。

触媒寿命としては現時点で実稼働2000~3000時間が妥当ではないかと考えられる。

<発明の効果>

コスト的には吸着剤の1/3以下になり、装置の大きさも体積比で1/5以下に押さえられる。従って環境保全・省スペース・省コストという点において本願発明は多大な効を奏するものである。更に半導体製造ガス、有機金属化合物、非金属元素を含む排ガスを触媒上に金属化合物(半導体触媒)を形成・生産し、廃棄物触媒となったものを希少金属分として回収するのみならず、有用な金属錯体として利用する方法をも提供しえるものである。

②測定法

… ガステック検知管使用

PH₃(ホスフィン) 使用触媒 $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$

SV=10000/HR S.61年11月10日

	触媒層温度	入 口	出 口
1回目	200℃	10 ppm	検出されず
2回目	220℃	10 ppm	"

PH₃(ホスフィン) 使用触媒 $\text{CuO CrO MnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

SV=10000/HR S.61年12月18日

	触媒層温度	入 口	出 口
1回目	220℃	5 ppm	検出されず
2回目	200℃	5 ppm	"

PH₃(ホスフィン) 使用触媒 $\text{CuO CrO MnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

SV=15000/HR S.61年12月18日

	触媒層温度	入 口	出 口
1回目	220℃	6 ppm	検出されず
2回目	220℃	6 ppm	"